ZUR KENNTNIS DER MERKAPTANE DES CHINOLINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

NATURWISSENSCHAFTLICH-MATHEMATISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

VON

RICHARD EDGAR PEARSON

AUS

MANCHESTER (ENGLAND).

ACAD LUDOVIC. BIBL.

FREIBURG I. BR.
BUCHDRUCKEREI E. PARKKOIN & E. BENEKE
1911

Dekan:
Geh. Hofrat Prof. Dr. Himstedt.

Referent:
Prof. Dr. Gattermann.

Theoretischer Teil.

Wie aus früheren Arbeiten[1]) von A. Edinger hervorgeht, gelingt es, durch geeignete Reduktionsmittel, wie Zinnchlorür und Salzsäure, aus den Bz-Sulfosäurechloriden der Chinolinreihe die entsprechenden Merkaptane zu gewinnen.

Die Darstellung letzterer geschieht nun folgendermassen: Die Sulfosäure wird zunächst in reines und vollständig trockenes Natriumsalz übergeführt. Dieses wird vorsichtig mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid langsam unter gleichzeitigem Durchleiten von getrockneter Kohlensäure bis zum Schmelzen (im allgemeinen auf 125°—130°) erhitzt.

Wenn das hierbei sich bildende Phosphoroxychlorid vollständig aus dem Distillierkolben überdistilliert ist, erwärmt man noch kurze Zeit auf die oben genannte Temperatur; nunmehr lässt man im Kohlensäurestrom erkalten und behandelt das Reaktionsgemisch zuerst mit Eiswasser zur Entfernung der immer noch in Spuren vorhandenen Phosphorverbindungen, filtriert ab und löst die gesamte Masse mit so viel konzentrierter Salzsäure, als dazu erforderlich ist. Die schwachtrübe

1) Ber. 41. pg. 937.

Lösung wird behufs vollständiger Reinigung durch Asbestwatte filtriert.

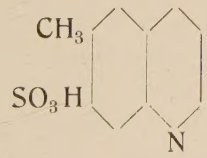
Es werden nun 3 Moleküle Zinnchlorür (berechnet auf das angewandte Natriumsalz) in konzentrierter Salzsäure gelöst, worauf man in diese Lösung unter Eiskühlung diejenige des Sulfochlorids langsam eintropfen lässt. Hierbei entsteht ein einheitlich krystallisierter Niederschlag. Das Zinndoppelsalz wird auf einem gehärteten Filter abfiltriert und die daran haftende Salzsäure vermittelst der Saugpumpe vollständig entfernt. Der so gewonnene Stoff erwies sich als Zinndoppelsalz des salzsauren Merkaptans. Die Gewinnung des jeweiligen Merkaptans geschieht nun in folgender Weise: Das Zinndoppelsalz wird in der nötigen Menge Alkali aufgelöst und vermittelst Benzoylchlorids der Baumann-Schottenschen Reaktion unterworfen.[1] Man lässt so lange tropfenweise Benzoylchlorid zufliessen, bis die Lösung vollständig farblos ist und beim Abkühlen mit Eis sich ein krystallisierter Niederschlag am Boden des Gefässes abgesetzt hat.

Zur Überführung in das Merkaptan muss dieses Benzoylprodukt verseift werden. Das kann in mannigfacher Weise geschehen und zwar entweder durch Kochen mit Säuren oder Alkalien am Rückflusskühler, in vielen Fällen auch mit konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr (bei 150°—170°). Verseift man mit Säuren, so macht sich das Ende der Reaktion durch reichliche Abscheidung krystallisierter Benzoesäure bemerkbar. Das Merkaptan wird aus der Lösung seines Natriumsalzes durch Einleiten von Kohlensäure unter starker Abkühlung meistens schön krystallisiert gewonnen. Zum Trocknen oder Aufbewahren des Merkaptans wird dasselbe in ein mit Kohlensäure gefülltes und gut verschlossenes Gefäss

1) Ber. 19. 3218. 21. 2744. 23. 2962. 17. 2545.

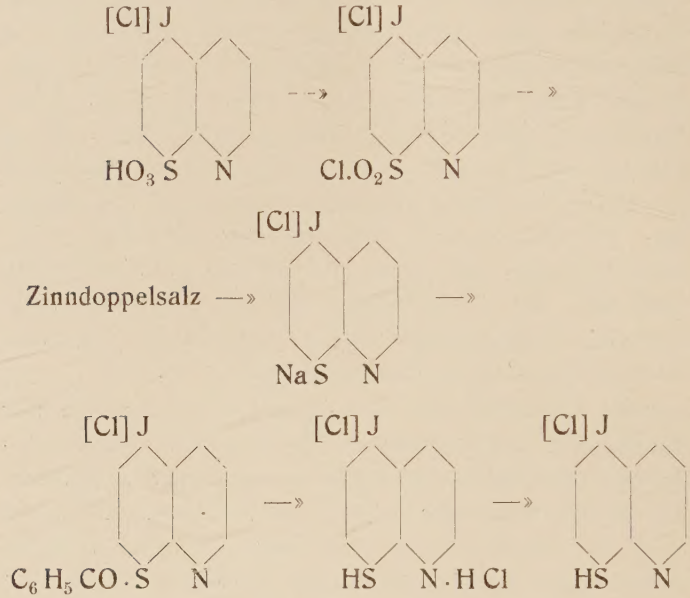
gestellt, da sich sonst durch den Sauerstoff der Luft die Verbindung sehr leicht in das Disulfid verwandelt. Verfährt man nach dieser Vorschrift, so lassen sich alle im Benzolkern substituierten einfachen Merkaptane darstellen. Dies geht aus den bereits veröffentlichten oder demnächst zu veröffentlichenden Arbeiten von A. Edinger, Edinger und Ludwig Bühler, Emil Wolff, Wilhelm Kochmann, Josef Glück, Elise Simon und Wenzel hervor. Bemerkenswert sind auch die durch Einführung von weiteren Substituenten, ausser der SH-Gruppe, im Bezolkern entstehenden Farbveränderungen. So konnte Edinger [1]) u. a. feststellen, dass das mit 2 Molekülen Wasser krystallisierende o-Merkaptan purpurrot, dagegen nach Einführung eines Bromatoms in die ana-Stellung farblos ist.

Im Anschluss an diese Beobachtungen wurde mir die Aufgabe gestellt, die ana-Chlor- und ana-Jodverbindungen herzustellen und näher zu untersuchen. Bemerkt sei schliesslich noch, dass die m-Chinolinsulfosäure nach der Beschreibung von Claus nicht zu erhalten ist und naturgemäss auch das m-ständige Merkaptan fehlt. Nur in einem Falle [2]) konnte eine Chinolin-m-Sulfo-p-Carbonsäure von Edinger und Bühler durch Oxydation der folgenden Verbindung erhalten werden.



1) Ber. 41. pg. 942. ff.
2) Ber. 42. pg. 4315.

Wenn in grossen Zügen der Verlauf der folgenden Arbeit angedeutet werden soll, so kann man sich aus den untenstehenden Formeln einen Überblick bilden.



Experimenteller Teil.

Darstellung des ana-Nitrochinolins.

Zur Darstellung des ana-Nitrochinolins wurde die Methode von Claus und Setzer[1]) angewandt. 150 g Chinolinsulfat wurden in 300 g 40%iger rauchender Schwefelsäure gelöst. Hierbei muss mit Eiswasser stark gekühlt werden, und die genannte Schwefelsäure darf nur in kleinen Portionen und unter fortwährendem Schütteln zugesetzt werden. Die so erhaltene Lösung wird tropfenweise mit 150 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) ebenfalls unter starker Abkühlung versetzt.

Das Gemenge bleibt unter der nötigen Kühlung am besten über Nacht stehen. Nach erfolgter Nitrierung lässt man das dickflüssige Reaktionsgemisch unter Anwendung eines Rührapparats in 5 Liter kaltes Wasser fliessen. Hierbei entstehen immer kleine Mengen von Dinitrochinolin, von dem man die Flüssigkeit abfiltriert, worauf vorsichtig mit Amoniak neutralisiert wird. Bei der Neutralisation muss Sorge getragen werden, dass sich die Flüssigkeit nicht über 20° C erwärmt. Bei diesem Verfahren entstehen 2 isomere Nitrochinoline nämlich ana- und ortho-Nitrochinolin.

Die beiden Isomeren werden über die salpetersauren Salze getrennt. Es ist nämlich das salpetersaure ana-

1) J. f. pr. Ch. 53. 390. (1896).

Nitrochinolin viel schwerer löslich in verdünnter Salpetersäure, als die o-Verbindung.

Am besten verfährt man so, dass man die beiden Isomeren etwa in der 15 fachen Menge verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1,12) unter Erwärmen auflöst. Man lässt dann erkalten und auskrystallisieren, löst die gebildeten Krystalle bei 60° abermals in viel verdünnter Salpetersäure, sodann neutralisiert man mit konzentriertem Ammoniak ebenfalls bei 60° und erhält dann reines ana-Nitrochinolin in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 72°. Das o-Nitrochinolin dagegen bleibt in Lösung und wird durch Versetzen des Filtrats mit Alkali ausgefällt.

Reduktion des ana-Nitrochinolins zu ana-Amidochinolin.

Zur Darstellung der entsprechenden Chlor- und Jodmerkaptane wurde nur die ana-Verbindung verwendet, da bei der unten näher zu beschreibenden Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure neben ortho-Amidochinolin auch chlorhaltige Verbindungen entstehen,[1]) welche bei der ana-Verbindung sich nicht bilden. Um nun die ana-Amidoverbindung zu erhalten, werden 20 g ana-Nitrochinolin in 60 ccm konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbad gelöst. Andererseits wird eine Lösung von 80 g Zinnchlorür in 80 ccm konzentrierter Salzsäure dargestellt. Die Lösung des salzsauren Salzes wird sodann in kleinen Mengen in die Zinnchlorürlösung eingegossen und der Kolben jeweils nach dem Eintragen tüchtig umgeschüttelt. Nach wenigen Minuten schon scheidet sich das Zinndoppelsalz der entstandenen Amidoverbindung in kurzen weissen Nädelchen ab. Ist die

1) Hedwig Fraenkel, Inaug.-Diss., Freiburg i. Br. 1908.

Gesamtmenge der Zinnchlorürlösung hinzugefügt, so erwärmt man noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, um sodann nach dem Erkalten das Zinndoppelsalz abzufiltrieren. Zur Gewinnung der Base wird der Rückstand mit Natronlauge zersetzt. Da die Zersetzung des Zinndoppelsalzes ziemlich schwierig vor sich geht, ist es erforderlich, das Salz mit Natronlauge innig zu verreiben.

In einer grossen Reibschale verreibt man das Zinndoppelsalz mit ein wenig Wasser zu einem Brei und fügt nach und nach so lange concentrierte Natronlauge hinzu, bis die Masse vollständig homogen und weiss geworden ist. Man verdünnt dann mit Wasser, filtriert ab, trocknet und extrahiert mit Äther.

Der Äther wird zum grossen Teil abdestilliert und das auskrystallisierende Amidochinolin zur weiteren Behandlung verwandt.

Darstellung des ana-Jodchinolins.

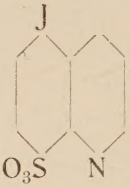
Zur Darstellung des ana-Jodchinolins wurde das Amidoprodukt der Diazotierung unterworfen. Die Diazotierung selbst wurde so durchgeführt, dass 2 g Amidochinolin in einem Gemisch von 4 g Schwefelsäure und 4 g Wasser gelöst und alsdann mit 6,7 ccm einer 15% Natriumnitritlösung unter starker Abkühlung (-5° C) versetzt wurden.

Eine Verwendung grösserer Mengen von Amidochinolin führt zu schlechten Ausbeuten durch Verharzen.

Die Diazolösung wird dann langsam in eine concentrierte Lösung von 5 g Jodkalium eingegossen und das Gemenge mindestens 12 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf wird die Lösung stark alkalisch gemacht und mit überhitztem Wasserdampf abdestilliert.

Aus dem Destillat scheidet sich beim Erkalten das ana-Jodchinolin in Form von weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 100° ab. Zur Gewinnung des ana-Jod- oder Chlor-o-merkaptans musste naturgemäss die ana-Jod- und ana-Chlor-o-Sulfosäure hergestellt werden, um nach dem Anfangs der Arbeit beschriebenen Wege zum Ziele zu kommen.

Sulfonierung des ana-Jodchinolins.



Nach längeren Versuchen stellte sich heraus, dass die Sulfonierung am besten vor sich geht, wenn man ein Gemisch von 1 Gw. Th. Jodchinolin mit 10 Gw. Th. rauchender Schwefelsäure von 30% Anhydridgehalt in einem mit eingeschliffenem Kühler versehenen Kölbchen im Oelbad erhitzt.

Das Reaktionsgemenge wird die ersten drei Stunden auf 100° C und dann noch wenigstens 6 Stunden lang auf 130° C gehalten.

Man giesst die Lösung auf Eis, wobei sich fast die Gesamtmenge der Säure als gelber Niederschlag abscheidet.

Nach diesem Verfahren wurde die ana-Jod-o-chinolin-sulfosäure erhalten. Denn bei einer Temperatur von 130° hatte sich beim ana-Bromchinolin die entsprechende o-Sulfosäure gebildet, während andere Chinolinsulfosäuren nach den Angaben von Georgievics[1] —

1) Wiener Monatshefte VIII. 577. 639.

im speziellen die p-Sulfosäure erst bei 300° entstehen. Bei dieser Temperatur aber wird im vorliegenden Falle das Jod aus seiner Stellung verdrängt.

Durch Auflösung in heissem verdünntem Alkali und darauf folgendes Ansäuren mit Salzsäure wurde die reine Sulfosäure in gelben Nadeln erhalten, welche in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind, aber von kaltem Wasser, wie auch von Alkohol fast nicht gelöst werden. Die Säure krystallisiert mit einem Molekül Wasser, welches sie beim Erhitzen auf 110° vollkommen abgibt. Die entwässerte reine Säure kann ohne verändert zu werden bis auf 300° erhitzt werden, erst bei höherer Temperatur erleidet sie eine Zersetzung.

Analyse:

($C_9 H_6 O_3 N S J = 335{,}04$)
($C_9 H_6 O_3 N S J + H_2 O = 353{,}06$)

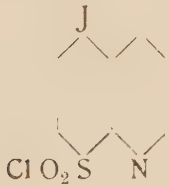
Angewandte Substanz:	Gefunden:
1,0137 g	0,0536 g H_2O.
0,1347 g (kryst.)	0,1501 g = CO_2) 0,0228 g = H_2O)
0,1863 g (entwässert)	0,1301 g Ag J) 0,1286 g $BaSO_4$)

Berechnet:		Gefunden:
H_2O = 5,15%		5,29%
C = 30,59%)	kryst.	30,39%
H = 2,28%)		1,88%
S = 9,57%)	entw.	9,48%
J = 37,88%)		37,75%

Das Natriumsalz: ($C_9 H_5 NJ . SO_3 Na + H_2O$) bildet farblose, seidenglänzende Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind.

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,1480 g	0,0070 g H_2O.
0,1983 g	0,0322 g Na Cl.
Berechnet:	Gefunden:
H_2O · 4,81%	4,73%
Na 6,13%	6,39%

Das Sulfochlorid.



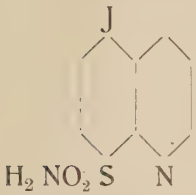
Zur Gewinnung des Sulfochlorids stellt man das Natriumsalz der Sulfosäure her und trocknet es bei 120° bis zum konstanten Gewicht.

10 g des sulfosauren Natriums werden mit 12 g Phosphorpentachlorid gut verrieben und in einem Kölbchen im Oelbad unter fortwährendem Durchleiten eines schwachen Kohlensäurestromes langsam auf 125° erhitzt. Wird die Temperatur erhöht, so tritt Jodabspaltung ein.

Die zusammengesinterte Masse lässt man erkalten. Zur Reinigung von Phosphorverbindungen wird sie mit Eiswasser (in kleinen Portionen) verrieben und schnell abfiltriert.

Die Verbindung ist äusserst unbeständig und wird, weil sie nicht analysierbar ist, sofort ins Amid übergeführt.

Das Sulfamid.



Das so gewonnene Sulfochlorid wird sofort mit Ammoniumcarbonat schwach erwärmt, wobei das Sulfamid entsteht. Ebenso kann man dasselbe erhalten, wenn man in die ätherische Lösung des Sulfochlorids getrocknetes Ammoniakgas einleitet.

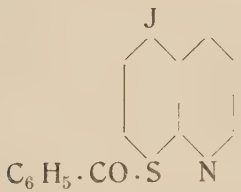
Die Verbindung schmilzt über 300 °.

Analyse:

($C_9 H_7 O_2 N_2 SJ = 334{,}07$.)

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,0972 g	Ba SO_4 : 0,0673 g
	Ag J : 0,0680 g
Berechnet:	Gefunden:
S = 9,60%	9,51%
J = 37,98%	37,82%

Der Benzoyläther des ana-Jodchinolin-o-merkaptans.



Die Reduktion des Sulfochlorids zu dem Zinndoppelsalz des Merkaptans geschieht in folgender Weise: Das gut ausgewaschene Sulfochlorid wurde in konzentrierter Salzsäure möglichst vollständig gelöst. Das klare Filtrat

lässt man langsam in eine Auflösung von 30 g Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure einfliessen.

Nach kurzer Zeit scheidet sich alsdann das orangegelbe Zinndoppelsalz in guter Ausbeute ab. Das Salz wird mit heisser konzentrierter Natronlauge übergossen und in einem Mörser verrieben. Die dabei entstandene gelbe Lösung des Natriummerkaptids wird schnell filtriert, da sich in alkalischer Lösung leicht Disulfid bildet. Zu der gelben Lösung wird nach vollständiger Abkühlung durch Eintragen von Eisstücken unter Schütteln so lange tropfenweise Benzoylchlorid zugesetzt, bis Entfärbung eintritt. Das Benzoylprodukt scheidet sich als gelber Niederschlag ab. Das analysenreine Produkt kann man nur mit grosser Schwierigkeit durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol oder Aceton bekommen. Am besten ist es, wenn man erst das Rohprodukt durch Spaltung der Benzoylverbindung in das Merkaptan überführt. Aus dem Natriumsalz desselben in alkoholischer Lösung bekommt man durch Schütteln mit der berechneten Menge Benzoylchlorid den Benzoyläther alsdann in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 125°.

Analyse:

$C_{16} H_{10} ONSJ = 391{,}08.$

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,1673 g	0,3006 g CO_2
	0,0406 g H_2O
0,1841 g	v = 6,6 ccm N_2
	t = 22°
	b = 745,5 mm
Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,2638 g	0,1592 g Ag J
	0,1546 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
C = 49,09%	49,00%
H = 2,58%	2,72%
N = 3,58%	3,96%
S = 8,20%	8,05%
J = 32,45%	32,62%

Das Merkaptan.

Durch Verseifung der Benzoylverbindung lässt sich das Merkaptan selbst gewinnen.

5 g Benzoylprodukt wurden in einem Gemenge von 50 ccm konzentrierter und 50 ccm verdünnter Salzsäure gelöst, worauf die nach kurzem Erwärmen entstandene klare Lösung 2—3 Stunden am Rückflusskühler gekocht wurde. Nach längerem Kochen setzt sich am Kühler ein kleiner Teil der abgespaltenen Benzoesäure ab. Ein grosser Teil der Benzoesäure scheidet sich erst beim Erkalten des Reaktionsgemenges ab. Das Filtrat von dieser Benzoesäure wird nunmehr alkalisch gemacht, wobei sich geringe Mengen von Disulfid bilden, von dem schnell abfiltriert wird. In die schwach alkalische Lösung wird unter Eiskühlung ein starker Kohlensäurestrom geleitet. Es muss beachtet werden, dass die Kohlensäure durch mehrere Flaschen mit Wasser geleitet wird, damit keine Salzsäure mit der Kohlensäure hinübergerissen wird, was unter Umständen eine sofortige Lösung des ausgeschiedenen Merkaptans herbeiführt.

Auf diese Weise wurden aus 5 g Benzoylprodukt 2—2,5 g Merkaptan erhalten. Es war jedoch nicht mög-

lich, das Merkaptan zu analysieren, da die Disulfidbildung äusserst schnell vor sich ging und nach dem notwendigen Trocknen stets ein Teil in Natronlauge unlöslich blieb.

Das Disulfid.

Das Disulfid bildet sich, wie eben ausgeführt, schon beim Stehen an der Luft aus der alkalischen Lösung des Merkaptans. Quantitativ wird es aus der alkalischen Lösung des Merkaptans durch Oxydation mit Ferricyankalium in Form eines flockigen Niederschlages erhalten. Dieser wird abfiltriert und sorgfältig ausgewaschen. Das Disulfid ist leicht löslich in Alkohol und kann durch Kochen mit Tierkohle in alkoholischer Lösung unschwer gereinigt werden. Zur Krystallisation bringt man die Verbindung, wenn man nach dem Abfiltrieren der alkoholischen Lösung von der Tierkohle tropfenweise heisses Wasser bis zur Trübung zusetzt und erkalten lässt.

Es krystallisiert dann in Nadeln vom Schmelzpunkt 194° aus. Das Disulfid ist leicht löslich in Säuren und kann durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge im Bombenrohr ungefähr bis zur Hälfte der angewendeten Menge in das Merkaptan zurückverwandelt werden.

Analyse:

$C_{18} H_{10} N_2 S_2 J_2 = 572{,}08$

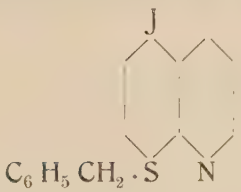
Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,1735 g	0,1422 g Ag J
	0,1417 g $Ba SO_4$

Berechnet:	Gefunden:
J = 44,37%	44,30%
S 11,21%	11,22%

Das Natriummerkaptid.

Meistens werden die Thioäther aus dem entsprechenden Natriummerkaptid dargestellt, das vor jeder Reaktion gewonnen wurde, indem man das in absolutem Alkohol gelöste Merkaptan mit der berechneten Menge Natrium (gleichfalls in absolutem Alkohol gelöst) versetzt. Der Uebergang von Merkaptan in Natriummerkaptid ist leicht erkennbar durch einen Farbenumschlag von rot in orange.

Der Benzyläther des Merkaptans.



Lässt man Benzylchlorid in berechneter Menge auf das eben beschriebene Natriummerkaptid in konzentrierter alkoholischer Lösung einwirken, so tritt die Reaktion so leicht ein, dass sich bereits in der Kälte beim Schütteln Chlornatrium abscheidet. Nach kurzem Erwärmen ist die Reaktion beendet. Vom Chlornatrium wird abfiltriert, sodann die heisse alkoholische Lösung langsam mit kochendem Wasser bis zur Trübung versetzt, worauf der Benzyläther beim Erkalten in weissen Nadeln ausfällt. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wird er analysenrein erhalten.

Schmelzpunkt 110°.

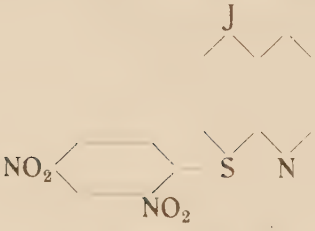
Analyse:

$C_{16}H_{12}NJS = 377{,}10$

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,1120 g	0,2082 g CO_2
	0,0302 g H_2O
0,1895 g	0,1161 g AgJ
	0,1187 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
C = 50,91%	50,70%
H = 3,21%	3,02%
S = 8,50%	8,61%
J = 33,66%	33,12%

Kondensation des Merkaptans mit 1-, 2-, 4-Dinitrochlorbenzol.



Die berechnete Menge von Dinitrochlorbenzol wurde in absolutem Alkohol gelöst und zu der alkoholischen Lösung des Merkaptides zugegeben. Die Lösung wurde einige Minuten erwärmt. Schon in der Wärme fällt das Produkt mit etwas Natriumchlorid gemischt aus. Beim Erkalten ist die Abscheidung quantitativ. Die entstandene Verbindung ist in Wasser und Alkohol nahezu unlöslich, kann daher leicht vom Chlornatrium getrennt werden. Sie ist in Mineralsäuren leicht löslich. Aus Eisessig kann das Derivat in orangegelben Nadeln erhalten werden. Schmelzpunkt 202°.

Analyse:

$C_{15} H_8 O_4 N_3 SJ = 453{,}08$

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,2176 g	v = 17,9 ccm N_2
	t = 20°
	b = 741 mm
0,1611 g	0,0823 g Ag J
	0,0840 g $Ba SO_4$

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,28%	9,13%
S = 7,08%	7,16%
J = 28,03%	27,61%

ANA-CHLORCHINOLIN-ORTHO-MERKAPTAN.

Darstellung des ana-Chlorchinolins.

Zur Darstellung des ana-Chlor-o-chinolinmerkaptans wird in analoger Weise verfahren wie beim Jodmerkaptan. Zu diesem Behufe werden 2 g ana-Amidochinolin in einem Gemisch von 15 ccm konzentrierter Salzsäure und 15 ccm Wasser in der Siedehitze gelöst. Man kühlt nunmehr die Lösung ab und lässt (bei einer Temperatur von -5°) 5 ccm einer 30%igen Natriumnitritlösung ganz langsam zufliessen. Die Diazolösung lässt man nun in eine Lösung von 3 g Kupferchlorür in 30 ccm concentrierter Salzsäure eintropfen. Hierauf kocht man das Reaktionsgemisch bis jedwede Stickstoffentwicklung aufgehört hat. Das ana-Chlorchinolin wird alsdann gewonnen, indem man die Lösung alkalisch macht und mit Wasserdampf überdestilliert. Im Destillat scheidet sich ein helles Oel ab, das beim Abkühlen mit Eis zu langen Nadeln erstarrt. Die Substanz wird aus Alkohol umkrystallisiert und zeigt den Schmelzpunkt 32°.

Sulfonierung des ana-Chlorchinolins.

Das so gewonnene ana-Chlorchinolin wird der Sulfonierung unterworfen und zwar nach der Methode von Claus und Junghanns[1]. 2,5 g ana-Chlorchinolin wurden mit 12 g rauchender Schwefelsäure (30% Anhydridgehalt) 10 Stunden lang im Oelbad auf 130—140° erhitzt. Trägt man nach dem Erkalten die Reaktionsflüssigkeit in das 10fache Volumen Eiswasser ein, so

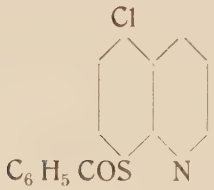
1) J. f. Pr. Ch. 48. 263.

scheidet sich die gebildete Sulfosäure in Form perlmutterglänzender Krystallblättchen ab. Die so erhaltene Substanz ist reine ana-Chorchinolin-o-sulfosäure.

Darstellung des Sulfochlorids.

Das Sulfochlorid des ana-Chlorchinolins wurde schon von Claus und Junghanns[1] dargestellt. Gleiche Teile des Natriumsalzes der ana-Chlorchinolinsulfosäure und Phosphorpentachlorid wurden auf 135° im Kohlensäurestrom erhitzt. Um von dem so erhaltenen Sulfochlorid zum Merkaptan zu gelangen, wurde derselbe Weg eingeschlagen wie beim ana-Jodchinolinmerkaptan.

Der Benzoyläther des ana-Chlorchinolin-o-merkaptans.



Das Sulfochlorid wird mit Eiswasser ausgewaschen, in konzentrieter Salzsäure gelöst und dann in eine konzentrierte Salzsäurelösung von Zinnchlorür langsam unter Eiskühlung eingetragen.

Das sich ausscheidende Zinndoppelsalz wird mit Natronlauge verrieben, das Filtrat mit Benzoylchlorid gut geschüttelt und das entstandene Benzoylprodukt abfiltriert. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol wird das Produkt analysenrein erhalten.

1) J. f. pr. Ch. 48. 266.

Schmelzpunkt: 96°.

Analyse:

$C_{16} H_{10} O N Cl S = 299{,}62.$

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,1394 g	0,3294 g CO_2
	0,0390 g H_2O
0,1813 g	0,1403 g $BaSO_4$
	0,0858 g $AgCl$

Berechnet:	Gefunden:
C = 64,08%	64,44%
H = 3,34%	3,14%
S = 10,70%	10,63%
Cl = 11,84%	11,71%

Das Merkaptan.

Das so gewonnene Benzoylprodukt konnte leichter als die entsprechende Jodverbindung in Merkaptan und Benzoesäure gespalten werden. 1 g Benzoylprodukt wurde mit 10 ccm konzentrierter und 10 ccm verdünnter Salzsäure 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten scheidet sich wiederum Benzoesäure ab. Das Merkaptan wird aus der schwach alkalisch gemachten Lösung mit Kohlensäure als weisser, flockiger Niederschlag erhalten und darauf in einem mit Kohlensäure gefüllten Exsiccator gut getrocknet. Es wird sodann in Äther gelöst und der Äther im Kohlensäurestrom verdunstet.

Auf diese Weise wurde es in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 55°—57° erhalten.

Auch dieses Merkaptan konnte nicht analysenrein erhalten werden, da es wie die Jodverbindung sich schnell durch den Sauerstoff der Luft oxydiert.

Das Disulfid.

Genau wie die entsprechende Jodverbindung erhält man das Disulfid durch Oxydation des Merkaptans in alkalischer Lösung vermittelst Ferricyankalium. Man erhält es krystallisiert aus heissem Alkohol durch Versetzen der heissen Lösung mit kochendem Wasser bis zur beginnenden Trübung nnd zwar in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 199°.

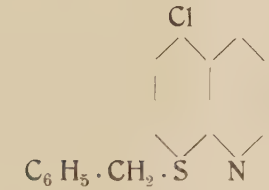
Analyse:

$C_{18} H_{10} N_2 S_2 Cl_2 = 389{,}16.$

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,1247 g	0,2547 g CO_2
	0,0272 g H_2O
0,1253 g	0,1498 g $BaSO_4$
	0,0913 g $AgCl$

Berechnet:	Gefunden:
C = 55,50%	55,74%
H = 2,59%	2,45%
S = 16,48%	16,42%
Cl = 18,22%	18,03%

Der Benzyläther des Merkaptans.



1 g ana-Chlorchinolin-o-merkaptan wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge (0,12 g) Natrium, das ebenfalls in absolutem Alkohol gelöst war, in das Natriummerkaptid überführt. Auch hierbei tritt der oben beschriebene Farbenumschlag von rot in gelb ein. Beim Schütteln mit der berechneten Menge Benzylchlorid und nachherigem schwachen Erhitzen scheidet sich Kochsalz ab. Dieses wird abfiltriert und die heisse alkoholische Lösung mit kochendem Wasser bis zur Trübung versetzt. Beim Erkalten scheidet sich der Äther in seidenglänzenden Nadeln von Schmelzpunkt 123° ab.

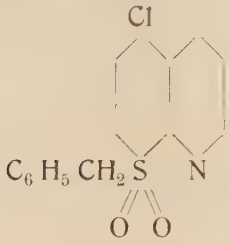
Analyse:

$C_{16} H_{12} N S Cl = 285{,}64.$

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,1461 g	0,3605 g CO_2
	0,0565 g H_2O
0,1572 g	0,1293 g $BaSO_4$
	0,0788 g $AgCl$

Berechnet:	Gefunden:
C = 67,22%	67,30%
H = 4,24%	4,34%
S = 11,23%	11,20%
Cl = 12,41%	12,40%

Benzylchlorchinolinsulfon.



Da im allgemeinen Thioäther durch Oxydationsmittel in Sulfone überführbar sind, so wurde auch hier nach der folgenden Methode das entsprechende Sulfon dargestellt.

Auf 3 Moleküle Thioäther wurden zur Oxydation $4^1/_2$ Moleküle Chromsäure angewandt. 1 g Benzyläther wird in 20 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 0,53 g Chromsäure in 10 ccm Eisessig in der Kälte tropfenweise versetzt. Hierbei bildet sich anfangs ein brauner Niederschlag ab, der sich aber nach kurzer Zeit wieder auflöst. Das Reaktionsgemenge lässt man behufs vollständiger Oxydation etwa 30 Stunden lang stehen, dann ist die klare Lösung tiefgrün gefärbt. Das Sulfon bleibt in Lösung. Diese wird mit Natronlauge alkalisch gemacht, worauf beim Erkalten das Sulfon vermischt mit Chromhydroxyd ausfällt. Der gesamte Rückstand wird abfiltriert, getrocknet und das Sulfon mit absolutem Alkohol ausgezogen.

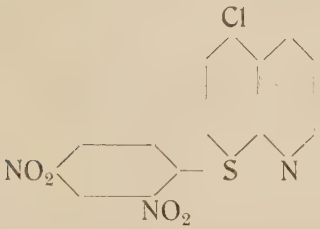
Das Sulfon ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, Eisessig und Alkohol. Am besten wird es aus letzterem in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 137° erhalten.

Analyse:

$C_{16} H_{12} O_2 N S Cl = 317{,}64.$

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,0864 g	0,0664 g $BaSO_4$
	0,0396 g AgCl
Berechnet:	Gefunden:
S = 10,10%	10,56%
Cl = 11,16%	11,34%

Kondensation des Merkaptans mit 1-, 2-, 4-Dinitrochlorbenzol.



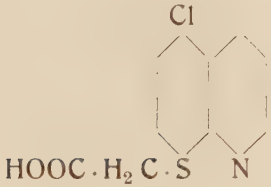
Durch Zusammenbringen der alkoholischen Lösung des Natriummerkaptids mit der berechneten Menge Dinitrochlorbenzol fällt das Kondensationsprodukt beim Kochen gleichzeitig mit Kochsalz aus. Es wird aus Eisessig umkrystallisiert und stellt zitronengelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 228° dar.

Analyse:

$C_{15} H_8 O_4 N_3 S Cl = 361,59.$

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,1768 g	v = 18,6 ccm N_2
	t = 22°
	b = 750
0,1408 g	0,0562 g AgCl
	0,0913 g $BaSO_4$
Berechnet:	Gefunden:
N = 11,62%	11,70%
S = 8,87%	8,91%
Cl = 9,81%	9,87%

Kondensation des Merkaptans mit Monochloressigsäure.



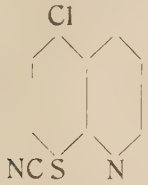
Aus dem Natriummerkaptid lässt sich mit der berechneten Menge Monochloressigsäure in einer Lösung von absolutem Alkohol die ana-Chlor-o-thioglykolsäure erhalten. Schon beim Zusammengiessen der Lösung entstand in geringen Mengen Chlornatrium. Die Reaktion ist aber erst vollständig, wenn man das Reaktionsgemenge zwei Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Es empfiehlt sich die noch heisse Lösung sofort vom Kochsalz abzufiltrieren, worauf beim Erkalten das Derivat aus der Lösung sich abscheidet. Die Herstellung der analysenreinen Substanz geschieht durch Auflösen in Eisessig und Versetzen mit heissem Wasser in der üblichen Weise bis zur schwachen Trübung. Beim Erkalten scheiden sich Nadeln vom Schmelzpunkt 82° ab.

Analyse:

$C_{11} H_8 O_2 NS Cl = 253{,}60.$

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,0789 g	0,0733 g Ba SO_4
	0,0446 g Ag Cl
Berechnet:	Gefunden:
S = 12,65%	12,76%
Cl = 13,98%	13,98%

Das ana-Chlorchinolin-o-rhodanid.



Zur Darstellung des Rhodanids wird das Merkaptan in Methylalkohol gelöst, welcher wasser- und acetonfrei sein muss, und sodann mit der berechneten Menge Natrium (welches ebenfalls in Methylalkohol gelöst ist) in das Natriummerkaptid übergeführt. Darauf wird in der Kälte eine methylalkoholische Lösung der entsprechenden Menge Jodcyan (0,8 g Jodcyan auf 1 g Merkaptan) langsam zugefügt. Die Verwendung von acetonfreiem Methylalkohol ist bei dieser Reaktion nötig, weil bei Anwesenheit von Spuren von Aceton stets Jodoform als Nebenprodukt entsteht. Ausserdem ist bei der Darstellung dieser Verbindung, genau wie bei den früher beschriebenen Verfahren, auf die Anwendung genauer Gewichtsmengen der Ausgangsstoffe zu achten, denn sonst macht sich bei einem geringen Ueberschuss von Natriummethylalkoholat eine Ausscheidung von Jod und Entwicklung von Blausäure bemerkbar, wodurch die Bildung des Rhodanids verhindert wird. Schon beim Zusammengiessen der Lösungen fällt das Rhodanid (nebst Jodnatrium) als weisser Niederschlag aus. Die Reaktion kann nach einer Stunde als beendet angesehen werden. Die methylalkoholische Lösung wird mit ziemlich viel Wasser verdünnt, um das Jodnatrium aufzulösen. Das sich ausscheidende Rhodanid wird sodann abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Aus absolutem Alkohol, dem man bis zur Opalescenz Wasser zufügt, scheidet sich das Rhodanid in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 159° aus.

Analyse:

$C_{10} H_5 N_2 S Cl = 220{,}59.$

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,0819 g	0,0903 g $BaSO_4$
	0,0540 g $AgCl$
Berechnet:	Gefunden:
S = 14,54%	15,15%
Cl = 16,07%	16,31%

Fassen wir in Kurzem die vorstehenden Beobachtungen zusammen, so lässt sich feststellen, dass das ana-Jod- und ana-Chlor-o-chinolinmerkaptan ganz ähnliche Eigenschaften aufweisen, wie das seinerzeit von Edinger hergestellte ana-Brom-Produkt. Man kann also feststellen, dass durch Einführung von Halogen in die ana-Stellung eines o-Chinolinmerkaptans die intensive Rotfärbung sofort verschwindet. In wieweit diese Erscheinung eine Bedeutung für die Konstitution der genannten Verbindung hat, insbesondere ob beim o-Chinolinmerkaptan eine Tautomerie eintritt, analog mit den Untersuchungen von Edinger und Arnold[1]) beim Thioakridon, muss späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Die sonstigen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Chlor- und Jodverbindungen ähneln durchaus denjenigen der bereits früher hergestellten Bromverbindungen.

---

1) J. f. pr. Ch. (1901) LXIV.

Übersicht der dargestellten Verbindungen.

Verbindung	Schmelzpunkt
$C_9 H_5 N J SO_3 H$	—
$C_9 H_5 N J SO_3 Na$	—
$C_9 H_5 N J SO_2 Cl$	—
$C_9 H_5 N J SO_2 NH_2$	—
Zinndoppelsalz des Merkaptans.	
$C_9 H_5 N J S \cdot CO C_6 H_5$	125°
$C_9 H_5 N J S \cdot H$	—
$C_9 H_5 N J S \cdot S J N H_5 C_9$	194°
$C_9 H_5 N J S \cdot CH_2 C_6 H_5$	110°
$C_9 H_5 N J S \cdot C_6 H_3 (NO_2)_2$	202°
Zinndoppelsalz des Merkaptans.	
$C_9 H_5 N Cl S \cdot CO \cdot C_6 H_5$	96°
$C_9 H_5 N Cl S \cdot H$	55—57°
$C_9 H_5 N Cl S \cdot S Cl N H_5 C_9$	199°
$C_9 H_5 N Cl S \cdot CH_2 C_6 H_5$	123°
$C_9 H_5 N Cl S \cdot O_2 CH_2 C_6 H_5$	137°
$C_9 H_5 N Cl S \cdot CH_2 COOH$	82°
$C_9 H_5 N Cl S \cdot C_6 H_3 (NO_2)_2$	228°
$C_9 H_5 N Cl S \cdot CN$	159°